

IAP20 Rec'd PCT/PTO 03 FEB 2006

明 細 書

DLC接触面を有するシステム、該システムの潤滑方法及び該システム用潤滑油

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも一方がダイヤモンドライクカーボン(DLC)で被覆された、対向して相対的に運動する接触面としてのDLC接触面を備える内燃機関等のシステム、該システム用潤滑油、及び該潤滑油を利用したDLC接触面の潤滑方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球全体の温暖化、オゾン層の破壊など地球規模での環境問題がクローズアップされている。とりわけ地球全体の温暖化に大きな影響があると言われているCO₂削減については各国でその規制値の決め方をめぐって大きな関心を呼んでいる。

CO₂削減には、機械、装置等の摩擦損失によるエネルギー損失の低減、特に自動車の燃費の削減を図ることが大きな課題の一つである。エンジン等における、対向して相対的に運動する接触面、例えば、摺動面、回動面、転動面等を有する部品の摩擦を低減するために、該接触面を形成する材料や、該材料に適応した接触面を潤滑する潤滑剤が果たす役割は大きい。

上記接触面を形成する材料の役割は、エンジン等における摩擦摩耗環境が苛酷な部位に対して耐摩耗性に優れ、かつ低い摩擦係数を発現することであり、最近では種々の硬質薄膜材料の適用が進んでいる。例えば、一般のDLC材料は、空气中、潤滑油非存在下における摩擦係数が、TiN、CrN等の耐摩耗性の硬質被膜材料に比して低いことから低摩擦材料として期待されている。

[0003] 一方、潤滑油におけるエネルギー損失の低減対策として、例えば、エンジンの燃費対策としては、潤滑油の低粘度化による、流体潤滑領域における粘性抵抗及びエンジン内の攪拌抵抗の低減や、最適な摩擦調整剤及び各種添加剤の配合による、混合及び境界潤滑領域下での摩擦損失の低減等が提言されている。該摩擦調整剤としては、モリブデンジチオカーバメート(MoDTC)やモリブデンジチオホスフェート(MoDTP)等の有機Mo化合物を中心として多くの研究がなされており、従来の鋼材料

からなる摺動面において、使用開始初期に優れた低摩擦係数を示す有機Mo化合物を配合した潤滑油が開発され、効果を上げている。

ところで、空気中において低摩擦特性に優れる一般のDLC材料は、潤滑油存在下においては、その摩擦低減効果が小さいことが報告されている(非特許文献1)。加えて、このDLC材料に、有機Mo化合物を含有する潤滑油を適用したとしても摩擦低減効果が十分発揮されないことがわかってきた(非特許文献2)。

非特許文献1: 日本トライボロジー学会予稿集・東京1999.5, p11-12, 加納 他

非特許文献2: World Tribology Congress 2001.9, Vienna, Proceeding p342, Kano et.al.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面を更に低摩擦化し、かつ、安定的に低摩擦特性を維持しうるDLC接触面を有するシステムを提供することにある。

本発明の別の目的は、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面を更に低摩擦化し、かつ、安定的に低摩擦特性を維持するために最適なDLC接触面を有するシステム用潤滑油を提供することにある。

本発明の他の目的は、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面を更に低摩擦化し、かつ、安定的に低摩擦特性を維持しながら潤滑できるDLC接触面の潤滑方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明によれば、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面を備え、該接触面間に、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- α -オレフィン系基油の少なくとも1種からなる基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)を含み、該基油(X)の100℃における動粘度が2-20mm²/s、全芳香族含有量が5質量%以下で、かつ硫黄含有量が0.005質量%以下であるDLC接触面を有するシステム用潤滑油を介在させたDLC接触面を有するシステムが提供される。

また本発明によれば、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動

する接触面を潤滑する潤滑油であって、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- α -オレフィン系基油の少なくとも1種からなる基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)を含み、該基油(X)の100°Cにおける動粘度が2-20mm²/s、全芳香族含有量が5質量%以下で、かつ硫黄含有量が0.005質量%以下であるDLC接触面を有するシステム用潤滑油が提供される。

更に本発明によれば、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面間の潤滑方法であって、前記接触面間に、前記DLC接触面を有するシステム用潤滑油を介在させて潤滑するDLC接触面の潤滑方法が提供される。

発明の効果

[0006] 本発明の潤滑油は、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面、例えば、摺動面、回動面、転動面等を低摩擦で潤滑することができ、その低摩擦特性を安定的に維持することができる。また本発明のシステム及び潤滑方法は、いずれも本発明の上記潤滑油を利用するので、DLC被覆面を有し、低摩擦性能が要求される各種機械、装置等における分野で幅広く省エネルギー対策に貢献することができる。

本発明の潤滑油、システム及び潤滑方法は、低摩擦性能の要求される各種機械、装置等の対向して相対的に運動する接触面に限定なく適用でき、また、様々な分野で幅広く省エネルギー対策に貢献することができる。また、本発明の潤滑油は、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面のみを有する各種機械、装置等だけでなく、当該接触面が、1部又は主要部の摺動面に適用された各種機械、装置等にも好適に用いることができ、当該機械、装置等の全体の摩擦損失を低減することも可能である。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例で作製したSRV摩擦試験機用の試験片を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のシステムは、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面を備える。該接触面は、一方がDLCで被覆され、他方が、金属材料、非

金属材料又はこれらの表面にDLC以外の薄膜を被覆した材料により形成された面、若しくは接触面の両方がDLCで被覆された面からなる接触面を含む。

前記対向して相対的に運動する接触面とは、対向する一方の面若しくは両方の面が運動することにより、相対的に両面が運動する摺動面、回動面、転動面等の様々な接触面を意味する。

ここで、DLC被覆面を構成するDLC材は、炭素元素を主として構成された非晶質であり、炭素同士の結合形態がダイヤモンド構造(SP^3 結合構造)とグラファイト結合(SP^2 結合)の両方から成る。具体的には、炭素元素だけから成るa-C(アモルファスカーボン)、水素を含有するa-C:H(水素アモルファスカーボン)、及びチタン(Ti)やモリブデン(Mo)等の金属元素を一部に含むMcCが挙げられる。本発明においては、上記DLC材料として大幅な摩擦低減効果が発揮される点から、特に水素を含まないa-C系材料により被覆された面を有する接触面を備えることが好適である。

DLC被覆面を形成する基材としては特に制限はないが、例えば、鉄系材料が好適に使用できる。また、DLC被覆面の形成は、公知のPVD処理法又はCVD処理法等を利用して行うことができる。

[0009] 上記接触面において、一方がDLC被覆面であり、他方がDLC被覆面でない場合の他方の面を構成する材料若しくはDLC被覆面を形成する基材としては、特に制限はないが、例えば、鉄系材料、アルミニウム系材料、マグネシウム系材料、チタン系材料等の金属系材料が挙げられる。特に、鉄系材料、アルミニウム系材料、マグネシウム系材料は、既存の機械、装置等における対向して相対的に運動する接触面に適用し易く、また様々な分野で幅広く省エネルギー対策に貢献できる点で好ましい。また、このような他方の面等を構成する材料としては、樹脂、プラスチック、カーボン等の非金属系材料を使用することもできる。これら金属材料や非金属材料で構成される面は、更にDLC以外のTiN、CrN等の各種薄膜で被覆されていても良い。特に、各種薄膜は、鉄系材料、アルミニウム系材料、マグネシウム系材料又はチタン系材料等の金属材料基材面に形成されることが好ましい。

[0010] 上記鉄系材料としては特に制限はなく、高純度の鉄だけでなく、例えば、炭素、ニッケル、銅、亜鉛、クロム、コバルト、モリブデン、鉛、ケイ素、チタン又はこれらの2種

以上を任意に鉄と組合わせた各種鉄系合金等も使用できる。具体的には、浸炭鋼 SCM420やSCr420(JIS)等が挙げられる。

上記アルミニウム系材料としては、特に制限はなく、高純度のアルミニウムだけでなく、各種のアルミニウム系合金が使用でき、例えば、シリコン(Si)を4〜20質量%及び銅(Cu)を1.0〜5.0質量%含む亜共晶アルミニウム合金又は過共晶アルミニウム合金等の使用が望ましい。アルミニウム合金の好適例としては、例えば、AC2A、AC8A、ADC12又はADC14(JIS)が挙げられる。

上記マグネシウム系材料としては、例えば、マグネシウム-アルミニウム-亜鉛(Mg-Al-Zn)系、マグネシウム-アルミニウム-希土類金属(Mg-Al-REM)系、マグネシウム-アルミニウム-カルシウム(Mg-Al-Ca)系、マグネシウム-亜鉛-アルミニウム-カルシウム(Mg-Zn-Al-Ca)系、マグネシウム-アルミニウム-カルシウム-希土類金属(Mg-Al-Ca-REM)系、マグネシウム-アルミニウム-ストロンチウム(Mg-Al-Sr)系、マグネシウム-アルミニウム-シリコン(Mg-Al-Si)系、マグネシウム-希土類金属-亜鉛(Mg-REM-Zn)系、マグネシウム-銀-希土類金属(Mg-Ag-REM)系又はマグネシウム-イットリウム-希土類金属(Mg-Y-REM)系、及びこれらの任意の組合わせに係る材料が好適に使用できる。具体的には、AZ91、AE42、AX51、AXJ、ZAX85、AXE522、AJ52、AS21、QE22又はWE43(ASTM)等が挙げられる。

[0011] 上記各接触面の表面粗さRaは、JIS B 0601-1994に準拠して測定することができ、その値は通常0.1 μm 以下、好ましくは0.08 μm 以下であることが接触面の運動の安定性面から好適である。Raが0.1 μm を超えると局部的にスカuffingを形成し、摩擦係数の大幅向上となる恐れがある。

上記DLC被覆面又はDLC以外の薄膜で被覆された面は、表面硬さが、マイクロビッカース硬さ(10g荷重)でHv1000〜3500が好ましい。また、その膜厚は0.3〜2.0 μm が好ましい。DLC被覆面等の薄膜の表面硬さHvが1000未満、若しくは膜厚0.3 μm 未満では摩滅し易くなり、逆にHvが3500を超え、若しくは膜厚が2.0 μm を超えると剥離し易くなる恐れがある。

上記DLC被覆面が形成されていない他方の接触面を形成する基材として鉄系材料を用いる場合、その表面硬さは、ロックウェル硬さで、CスケールにおいてHRC45

ー60が好ましい。この場合は、カムフォロワー部材のように700MPa程度の高面圧下の接触運動条件においても、DLC被覆面の耐久性が維持できるので有効である。上記鉄系材料の表面硬さがHRC45未満では、DLC被覆面が高面圧下で座屈し剥離し易くなる恐れがある。

上記DLC被覆面が形成されていない他方の接触面を形成する基材としてアルミニウム系材料を用いる場合、その表面硬さは、ブリネル硬さ H_B が80ー130であることが好ましい。アルミニウム系材料の表面硬さが H_B 80未満ではアルミニウム系材料面が摩耗し易くなる恐れがある。

上記DLC被覆面が形成されていない他方の接触面を形成する基材としてマグネシウム系材料を用いる場合、その表面硬さは、ブリネル硬さ H_B が45ー95であることが好ましい。マグネシウム系材料の表面硬さが H_B 45未満ではマグネシウム系材料面が摩耗し易くなる恐れがある。

[0012] 本発明のシステムに用いる潤滑油は、本発明の該システム用潤滑油を用いる。

前記潤滑油は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- α -オレフィン系基油の少なくとも1種又は2種以上の特定の性状を有する基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)を含み、好ましくはジチオリン酸亜鉛及び／又は硫黄含有金属系清浄剤を含まない。

基油(X)に用いられる水素化分解鉱油は、後述する性状を有する限り特に制限はなく、公知の方法により製造できる。

基油(X)に用いられるワックス異性化鉱油は、後述する性状を有する限り特に制限はなく、例えば、潤滑油の脱ろう工程で得られるノルマルパラフィンを多く含むワックス、スラックワックスあるいはフィッシャートロプシュ反応により得られるGTL(ガストウリキッド)ワックスを公知の方法によりイソパラフィンに異性化する方法等により製造できる。また、ワックス異性化鉱油は、必要に応じ、蒸留、溶剤精製、溶剤脱ろう、水素化脱ろう、水素化精製等の工程を適宜組合せて製造することもできる。

基油(X)に用いられるポリ- α -オレフィン系基油としては、例えば炭素数2ー30の、好ましくは炭素数8ー16の α -オレフィンの重合物又は共重合物及びその水素化物が挙げられる。具体的には、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ-

α -オレフィン又はその水素化物を特に好ましく使用できる。

- [0013] 基油(X)の100°Cにおける動粘度は2ー20mm²/s、好ましくは3ー10mm²/s、より好ましくは3.5ー5mm²/sである。基油(X)の100°Cにおける動粘度を2mm²/s以上とすることによって油膜形成が十分であり、潤滑性に優れ、また、厳しい条件下での基油の蒸発損失がより小さい潤滑油を得ることができる。一方、100°Cにおける動粘度を20mm²/s以下とすることによって、基油の攪拌における流体抵抗が著しく大きくなることを避け、各潤滑箇所における摩擦抵抗の小さい潤滑油が得られる。

- [0014] 基油(X)の全芳香族含有量は、5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは0ー2質量%である。該全芳香族含有量を低減することで、DLC被膜面における低摩擦化及びその維持性をより高めることができる。

ここで、全芳香族含有量とは、ASTM D2549に準拠して測定した芳香族留分 (aromatic fraction)含有量を意味し、通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、四環以上のベンゼン環が縮合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

- [0015] 基油(X)の硫黄含有量は、0.005質量%以下、好ましくは0.002質量%以下であり、実質的に硫黄を含有しないことが好ましい。基油(X)に含まれる硫黄分を低減することで、DLC被覆面の低摩擦化及びその維持性をより高めることができる。

基油(X)の粘度指数は特に制限はないが、通常80以上、特に100以上、更には120以上、より更には125以上が望ましく、その上限は通常200ー300である。基油(X)の粘度指数が高いものを選択することにより低温粘度特性に優れるだけでなく、摩擦低減効果に優れた潤滑油が得られる。

- [0016] 前記潤滑油基油(A)は、前記基油(X)からなることが最も好ましいが、その他の基油を、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で少量、例えば、潤滑油基油(A)全量基準で、30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、更に好ましくは10重量%以下混合しても良い。

その他の基油としては、上記性状を満たさない鉱油、マイルドな条件で得られる水素化分解油、ポリ- α -オレフィン系基油以外の合成油等が挙げられる。上記性状を

満たさない鉱油としては、例えば、溶剤精製油、溶剤脱ろう油等が挙げられる。上記ポリ- α -オレフィン系基油以外の合成油としては、例えば、アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、ジトリデシルグルタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、及びジオクチルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、及びペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル又はこれら2種以上の混合物等が挙げられる。

[0017] 本発明の潤滑油には、前記潤滑油基油(A)に加えて、本発明の効果を阻害しない範囲で、また、本発明の効果や他の効果を向上させるために、例えば、非硫黄系金属系清浄剤(B)、非硫黄系リン化合物(C)、非硫黄系無灰酸化防止剤(D)及びこれらの2種以上の混合物等からなる群より選択される添加剤を含有させることもできる。

[0018] (B)成分としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネート(但し、硫黄架橋していないもの、例えば、アルキレン基で架橋したもの等に限る)、あるいはアルカリ金属又はアルカリ土類金属カルボキシレート等が挙げられる。アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム等が挙げられるが、これら金属系清浄剤の金属としては、アルカリ土類金属が好ましく、特にカルシウムが望ましい。

(B)成分としては、中性、塩基性、過塩基性のものが挙げられ、そのいずれを用いても良く、中性アルカリ土類金属サリシレートは、摩擦低減効果に特に優れる。また、塩基性、過塩基性金属系清浄剤としては、例えば、炭酸カルシウム及び／又はホウ酸カルシウムを含有する金属系清浄剤が挙げられ、そのいずれも使用可能であるが、実用上の摩擦低減効果に特に優れる点で、ホウ酸カルシウムを含むアルカリ土類金属サリシレート、特に、ホウ酸カルシウムを含有し、炭酸カルシウムを含有しないアルカリ土類金属サリシレートが特に望ましく挙げられる。

[0019] (B)成分の全塩基価は特に制限はないが、通常10〜400mgKOH/g、好ましくは60〜350mgKOH/gである。全塩基価が60〜150mgKOH/g及び150〜350mgKOH/gのいずれかの(B)成分又はこれらを併用した(B)成分の使用が望ましい。

一般に、潤滑油が劣化しスラッジ等が発生するとDLC接触面の潤滑条件が悪化し、摩擦が高くなる傾向にあるが、前記(B)成分の添加により、発生したスラッジ等が油中に分散され、潤滑条件を悪化させないのでより摩擦低減効果が持続されることが考えられる。また、(B)成分は、潤滑油自体の劣化を防止させるので、結果として摩擦低減効果が持続されることが考えられる。

従って、このような効果を更に向上させるために、また清浄性を向上させるために、必要により(B)成分を含有させることが好ましい。該(B)成分を含有させる場合の割合は特に制限はないが、内燃機関に使用する場合、潤滑油全量基準で、金属元素換算量で0.01〜1重量%が好ましく、0.05〜0.3重量%がより好ましく、硫酸灰分を低減する点で0.2重量%以下がより好ましい。

本発明に用いる潤滑油には、(B)成分以外の金属系清浄剤を、本発明の効果を著しく阻害しない限りにおいて少量配合することも可能である。

[0020] (C)成分の非硫黄系リン化合物は、分子中に硫黄を含有しないリン化合物であり、例えば、炭素数1〜30の炭化水素基を有する亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステル等、これらの金属塩、及びこれらのアミン塩等の硫黄を含有しないリン化合物が挙げられる。

ここで、炭素数1〜30の炭化水素基としては、炭素数1〜30の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1〜30の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5〜13のシクロアルキル基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルシクロアルキル基、炭素数6〜18のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルアリール基、又は炭素数7〜19のアリールアルキル基等のいずれかであることが望ましい。また、アルキル基やアルケニル基は、第1級、第2級及び第3級のいずれであつてもよい。

[0021] 上記炭素数1〜30の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基及びテトラコシル基等のアルキル基；プロペニル

基、イソプロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基及びオレイル基等のオクタデセニル基；ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基及びテトラコセニル基等のアルケニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロヘプチル基等のシクロアルキル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、プロピルシクロペンチル基、エチルメチルシクロペンチル基、トリメチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、エチルジメチルシクロペンチル基、プロピルメチルシクロペンチル基、プロピルエチルシクロペンチル基、ジプロピルシクロペンチル基、プロピルエチルメチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、エチルメチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、エチルジメチルシクロヘキシル基、プロピルメチルシクロヘキシル基、プロピルエチルシクロヘキシル基、ジプロピルシクロヘキシル基、プロピルエチルメチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、エチルシクロヘプチル基、プロピルシクロヘプチル基、エチルメチルシクロヘプチル基、トリメチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基、エチルジメチルシクロヘプチル基、プロピルメチルシクロヘプチル基、プロピルエチルシクロヘプチル基、ジプロピルシクロヘプチル基及びプロピルエチルメチルシクロヘプチル基等のアルキルシクロアルキル基；フェニル基及びナフチル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、エチルメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ブチルフェニル基、プロピルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、エチルジメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基及びドデシルフェニル基等のアルキルアリール基；ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基及びジメチルフェネチル基等のアリールアルキル基等が例示できる。

[0022] 上記炭化水素基には、考えられる全ての直鎖状構造及び分枝状構造が含まれ、また、アルケニル基の二重結合の位置、アルキル基のシクロアルキル基への結合位置、アルキル基のアリール基への結合位置、及びアリール基のアルキル基への結合位置は任意である。また、これら炭化水素基は、(ポリ)エチレンオキサイドや(ポリ)プロピレンオキサイド等の(ポリ)アルキレンオキサイドを有していても良い。

[0023] (C)成分の好適例としては、炭素数3〜24、好ましくは炭素数4〜18、特に好ましくは炭素数4〜12の第1級、第2級又は第3級のアルキル基を有する亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステル、これらの金属塩及びこれらのアミン塩が挙げられ、リン酸エステル類、その金属塩及びこれらのアミン塩が好ましく、リン酸モノエステル及び／又はリン酸ジエステルの金属塩及びこれらのアミン塩(アミン錯体)が特に好ましい。

ここで、金属塩における金属は何ら制限はなく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属；カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属；亜鉛、銅、鉄、鉛、ニッケル、銀、マンガン、モリブデン等の重金属等が挙げられる。これらの中ではカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属及び亜鉛が好ましく、亜鉛が最も好ましい。

[0024] ここで、アミン塩におけるアミンは何ら制限はなく、例えば、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘプタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、及びプロピルブチルアミン等の炭素数1〜30のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を

有するアルキルアミン;エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、及びオレイルアミン等の炭素数2〜30のアルケニル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルケニルアミン;メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、及びプロパノールブタノールアミン等の炭素数1〜30のアルカノール基(これらのアルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい)を有するアルカノールアミン;メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミン等の炭素数1〜30のアルキレン基を有するアルキレンジアミン;ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン;ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアシルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8〜20のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物やN-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物;これらの化合物のアルキレンオキシド付加物;及びこれらの混合物、あるいはアルキル又はアルケニルコハク酸イミドのような化合物等が例示できる。

これらアミン化合物の中でもデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアシルアミン等の炭素数10〜20のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪族アミン(これらは直鎖状でも分枝状でもよい)が好ましく挙げられる。

- [0025] 本発明の潤滑油において前記(C)成分は、潤滑油が劣化する際に生成する劣化物による潤滑条件の悪化を抑制し、摩擦増大を防止し、潤滑油の低摩擦特性をより維持することができると考えられる。従って、このような効果を更に改善するために、また耐摩耗性を向上させるために、必要により(C)成分を含有させることが好ましい。この場合の(C)成分の割合は特に制限はないが、通常、潤滑油全量基準で0.1〜5重量%である。本発明の潤滑油を内燃機関に使用する場合は、排ガス後処理装置への

影響を考慮し、(C)成分の含有割合を潤滑油全量基準で、リン元素換算量で0.01〜0.1重量%とすることが好ましく、0.08質量%以下、特に0.06質量%以下とすることが好ましい。

[0026] (D)の非硫黄系無灰酸化防止剤は、分子中に硫黄原子を含まない無灰酸化防止剤であり、例えば、硫黄を含まないフェノール系酸化防止剤、硫黄を含まないアミン系酸化防止剤等が挙げられる。硫黄を含む無灰酸化防止剤を使用すると、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面の低摩擦化及びその維持性を阻害する恐れがある。

[0027] (D)成分である硫黄を含まないフェノール系酸化防止剤としては、例えば、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-4(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、トリデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル置換脂肪酸エステル類等が好ましく挙げられる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。

(D)成分である硫黄を含有しないアミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、及びジアルキルジフェニルアミンが挙げられる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。

上記フェノール系酸化防止剤とアミン系酸化防止剤とは組合せて配合しても良い。

[0028] 前記(D)成分は、潤滑油が劣化しスラッジ等が発生して潤滑条件が悪化し、摩擦が高くなることを抑制するので、潤滑油の摩擦低減効果の持続性をより改善することができると考えられる。従って、このような効果をより改善するために、また酸化安定性を向上させるために、必要により(D)成分を添加することが好ましい。該(D)成分を含有させる場合の割合は、潤滑油全量基準で通常0.01〜5重量%、好ましくは0.1〜3重量%、特に好ましくは0.5〜2重量%である。

[0029] 本発明の潤滑油には、更に摩擦調整剤を含有させることができる。摩擦調整剤としては、例えば、含酸素有機化合物又はアミン類が好ましく挙げられる。また、炭素数1〜40のエステル類、アミン類、アミド類、アルコール類、エーテル類、カルボン酸類、ケトン類、アルデヒド類及びカーボネート類並びにこれらの誘導体の少なくとも1種も好ましく挙げられ、中でも、炭素数3〜30、より好ましくは炭素数3〜20の脂肪酸エステル類、脂肪族アミン類、脂肪酸アミド類、脂肪族アルコール類及び脂肪族カルボン酸類並びにこれらの誘導体の少なくとも1種又はこれらの2種以上の混合物が望ましい。

[0030] 前記含酸素有機化合物は、分子中に酸素を含有する有機化合物であれば良く、例えば、炭素、酸素及び酸素からなる化合物、分子中にこれら以外にフッ素塩素等のハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素、金属等を含む化合物のいずれであっても良い。

前記含酸素有機化合物としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合及びエーテル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体が挙げられ、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基及びエステル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体が好ましく、ヒドロキシル基、カルボキシル基及びエステル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体がより好ましく、ヒドロキシル基及びカルボキシル基の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物並びにこれらの誘導体が更に好ましく、特にDLC接触面の摩擦をより低減できる点で、ヒドロキシル基を有する含酸素有機化合物及びその誘導体が好適である。このような化合物におけるヒド

ロキシル基は、2個以上であることが好ましい。また、含酸素有機化合物は、硫黄含有量が少ないか、硫黄を含まない化合物がより好ましい。

前記誘導体としては、炭素、酸素及び酸素からなる化合物に、例えば、窒素含有化合物、リン含有化合物、硫黄、硫黄含有化合物、ホウ素含有化合物、ハロゲン、ハロゲン含有化合物、金属、無機系又は有機系金属含有化合物、アルキレンオキサイドを反応させて得られる化合物等が代表的に挙げられる。

[0031] 前記含酸素有機化合物としては、例えば、アルコール類、カルボン酸類、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類、カーボネート類、これらに更にヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基及びエステル結合の少なくとも1つを有する含酸素有機化合物、これらの誘導体、及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

[0032] 前記アルコール類としては、例えば、1価アルコール、2価アルコール、3価以上のアルコール及びこれら2種以上の混合物等が挙げられる。

前記1価アルコールは、ヒドロキシル基を分子中に1つ有するものであり、例えば、アルキル基が直鎖状又は分枝状である炭素数1-40の1価アルキルアルコール、アルケニル基が直鎖状又は分枝状であり、二重結合の位置が任意な炭素数2-40の1価アルケニルアルコール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である炭素数3-40の1価(アルキル)シクロアルキルアルコール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である(アルキル)アリールアルコール、6-(4-オキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビス(n-オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン又はこれら2種以上の混合物等が挙げられる。

[0033] 前記1価アルキルアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチルー1-プロパノール、2-メチルー2-プロパノール等のブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチルー1-ブタノール、3-メチルー1-ブタノール、3-メチルー2-ブタノール、2-メチルー2-ブタノール、2, 2-ジメチルー1-プロパノール等のペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチルー1-ペンタノール、2-メチルー2-ペンタノール、2-メチルー3-ペンタノール、3-

メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチルブタノール等のヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、3-エチル-3-ペンタノール、2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、2, 3-ジメチル-3-ペンタノール、2, 4-ジメチル-3-ペンタノール、4, 4-ジメチル-2-ペンタノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、2-エチルペンタノール等のヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-プロピル-1-ペンタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンタノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘプタノール、2, 2-ジメチル-1-ヘキサノール等のオクタノール、1-ノナノール、2-ノナノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、3-エチル-2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、5-メチルオクタノール等のノナノール、1-デカノール、2-デカノール、4-デカノール、3, 7-ジメチル-1-オクタノール、2, 4, 6-トリメチルヘプタノール等のデカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール等のオクタデカノール、ノナデカノール、エイコサノール、ヘンエイコサノール、トリコサノール、テトラコサノール等が挙げられる。

[0034] 前記1価アルケニルアルコールとしては、例えば、エテノール、プロペノール、ブテノール、ヘキセノール、オクテノール、デセノール、ドデセノール、オレイルアルコール等のオクタデセノール等が挙げられる。

前記1価(アルキル)シクロアルキルアルコールとしては、例えば、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、ブチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール、シクロペンチ

ルメタノール、シクロヘキシルメタノール、1-シクロヘキシルエタノール、2-シクロヘキシルエタノール等のシクロヘキシルエタノール、3-シクロヘキシルプロパノール等のシクロヘキシルプロパノール、4-シクロヘキシルブタノール等のシクロヘキシルブタノール、ブチルシクロヘキサノール、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

前記(アルキル)アリールアルコールとしては、例えば、フェニルアルコール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のメチルフェニルアルコール、クレオソール、エチルフェニルアルコール、プロピルフェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、3-メチル-6-tert-ブチルフェニルアルコール等のブチルメチルフェニルアルコール、ジメチルフェニルアルコール、ジエチルフェニルアルコール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルアルコール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニルアルコール等のジブチルフェニルアルコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニルアルコール等のジブチルメチルフェニルアルコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニルアルコール等のジブチルエチルフェニルアルコール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチル-4-ブチルフェニルアルコール等のトリブチルフェニルアルコール、 α -ナフトール、 β -ナフトール等のナフトール、2, 4-ジ-tert-ブチル- α -ナフトール等のジブチルナフトール等が挙げられる。

[0035] 前記1価アルコールとしては、DLC接触面の摩擦をより低減でき、例えば内燃機関における高温条件においても揮発性が低く、摩擦低減効果が発揮できる点から、オレイルアルコール、ステアシルアルコール等の炭素数12-18の直鎖又は分枝のアルコールの使用が好ましい。

[0036] 前記2価アルコールは、ヒドロキシル基を分子中に2つ有するものであり、例えば、アルキル基又はアルケニル基が直鎖状又は分枝状であり、アルケニル基の二重結合の位置が任意な炭素数2-40のアルキル又はアルケニルジオール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である(アルキル)シクロアルカンジオール、アルキル基が直鎖状又は分枝状であり、アルキル基及びヒドロキシル基の置換位置が任意である炭素数2-40の2価(アルキル)アリールアルコール、p-tert-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物、p-

tert-ブチルフェノールとアセトアルデヒドとの縮合物又はこれら2種以上の混合物等が挙げられる。

[0037] 前記アルキル又はアルケニルジオールとしては、例えば、エチルングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 15-ヘプタデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール、1, 17-ヘプタデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、1, 19-ノナデカンジオール、1, 20-イコサデカンジオール等が挙げられる。

[0038] 前記(アルキル)シクロアルカンジオールとしては、例えば、シクロヘキサジオール、メチルシクロヘキサジオール等が挙げられる。

前記2価(アルキル)アリールアルコールとしては、例えば、カテコール等のベンゼンジオール、メチルベンゼンジオール、エチルベンゼンジオール、p-tert-ブチルカテコール等のブチルベンゼンジオール、4, 6-ジ-tert-ブチルレゾルシン等のジブチルベンゼンジオール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4, 6-ジ-tert-ブチルレゾルシン)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)プロパン、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。

[0039] 前記2価アルコールとしては、DLC接触面の摩擦をより低減できる点から、エチルン

グリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等が好ましく使用できる。また、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)フェニルアルコール等の分子量300以上、好ましくは400以上の高分子量のヒンダードアルコールは、例えば、内燃機関における高温条件においても揮発性が低く、耐熱性に優れ、摩擦低減効果が発揮できるとともに、優れた酸化安定性も付与できる点で好ましい。

[0040] 前記3価以上のアルコールは、ヒドロキシル基を分子中に3つ以上有するものであり、通常3〜10価、好ましくは3〜6価の多価アルコールが用いられる。例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等のトリメチロールアルカン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、これらの重合体又は縮合物等が挙げられる。

前記重合体又は縮合物としては、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のグリセリンの2〜8量体、ジトリメチロールプロパン等のトリメチロールプロパンの2〜8量体、ジペンタエリスリトール等のペンタエリスリトールの2〜4量体、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物等の分子内縮合化合物、分子間縮合化合物又は自己縮合化合物等が挙げられる。

[0041] 前記3価以上のアルコールとして、キシロース、アラビトール、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マントース、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類を使用することもできる。

[0042] 前記3価以上のアルコールにおいては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等のトリメチロールアルカン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン

縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の3〜6価の多価アルコール及びこれらの混合物がより好ましく、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン及びこれらの混合物が更に好ましく、酸素含有量が20%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは40%以上である多価アルコールが特に好ましい。尚、6価を超える多価アルコールは粘度が高くなる。

[0043] 前記カルボン酸類は、カルボキシル基を1又は2以上有する化合物、例えば、脂肪族モノカルボン酸類、脂肪族多価カルボン酸類、炭素環カルボン酸類、複素環式カルボン酸類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

前記脂肪族モノカルボン酸類としては、飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状の炭素数1〜40の飽和脂肪族モノカルボン酸、不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である炭素数2〜40の不飽和脂肪族モノカルボン酸等が挙げられる。

[0044] 前記飽和脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、メタン酸、エタン酸(酢酸)、プロパン酸(プロピオン酸)、酪酸、イソ酪酸等のブタン酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヒバル酸等のペンタン酸、カプロン酸等のヘキサン酸、ヘプタン酸、カプリル酸等のオクタン酸、ペラルゴン酸等のノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸等のドデカン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸等のテトラデカン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸等のヘキサデカン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸等のオクタデカン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、トリアコンタン酸等が挙げられる。

前記不飽和脂肪族モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸等のプロペン酸、プロピオール酸等のプロピン酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のブテン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オレイン酸等のオクタデセン酸、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペンタコセン酸、ヘキサコセン酸、

ヘプタコセン酸、オクタコセン酸、ノナコセン酸、トリアコンテン酸等が挙げられる。

- [0045] 前記脂肪族多価カルボン酸としては、飽和脂肪族又は不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である炭素数2〜40の飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸、飽和又は不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である飽和又は不飽和脂肪族トリカルボン酸、飽和又は不飽和脂肪族が直鎖状又は分枝状であり、不飽和結合の位置が任意である飽和又は不飽和脂肪族テトラカルボン酸等が挙げられる。

前記脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、エタン二酸(シュウ酸)、マロン酸等のプロパン二酸、コハク酸、メチルマロン酸等のブタン二酸、グルタン酸、エチルマロン酸等のペンタン二酸、アジピン酸等のヘキサン二酸、ピメリン酸等のヘプタン二酸、スペリン酸等のオクタン二酸、アゼライン酸等のノナン二酸、セバシン酸等のデカン二酸、プロペン二酸、マレイン酸、フマル酸等のブテン二酸、シトラコン酸、メサコン酸等のペンテン二酸、ヘキセン二酸、ヘプテン二酸、オクテン二酸、ノネン二酸、デセン二酸等が挙げられる。

前記脂肪族トリカルボン酸としては、例えば、プロパントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、ヘプタントリカルボン酸、オクタントリカルボン酸、ノナントリカルボン酸、デカントリカルボン酸等が挙げられる。

- [0046] 前記炭素環カルボン酸類としては、アルキル基、アルケニル基を有する場合、それらが直鎖状又は分枝状であり、二重結合の位置も任意であり、置換数、置換位置も任意である炭素数3〜40の、ナフテン環を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸、アルキル基、アルケニル基を有する場合、それらが直鎖状又は分枝状であり、二重結合の位置も任意であり、置換数、置換位置も任意である炭素数7〜40の芳香族モノカルボン酸類等の炭素数7〜40のアリール基を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸等が挙げられる。

前記ナフテン環を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸としては、例えば、シクロヘキサンモノカルボン酸、メチルシクロヘキサンモノカルボン酸、エチルシクロヘキサンモノカルボン酸、プロピルシクロヘキサンモノカルボン酸、ブチルシクロヘキサンモノカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンモノカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンモノ

カルボン酸、ヘプチルシクロヘキサンモノカルボン酸、オクチルシクロヘキサンモノカルボン酸、シクロヘプタンモノカルボン酸、シクロオクタンモノカルボン酸、ショウノウ酸等のトリメチルシクロペンタンジカルボン酸等が挙げられる。

前記アリール基を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸としては、例えば、ベンゼンカルボン酸(安息香酸)、トルイル酸等のメチルベンゼンカルボン酸、エチルベンゼンカルボン酸、プロピルベンゼンカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸、トリメリット酸等のベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸等のベンゼンテトラカルボン酸、ナフトエ酸等のナフタリンカルボン酸、ヒドロアトロパ酸等のフェニルプロパン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等のフェニルプロペン酸、サリチル酸、炭素数1〜30のアルキル基を1又は2以上有するアルキルサリチル酸等が挙げられる。

[0047] 前記複素環式カルボン酸類は、カルボキシル基を分子中に1又は2以上有する複素環式カルボン酸類であり、例えば、フランカルボン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸等のピリジンカルボン酸等の炭素数5〜40の複素環式カルボン酸類が挙げられる。

[0048] 前記エステル類は、エステル結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、脂肪族モノカルボン酸類のエステル、脂肪族多価カルボン酸類のエステル、炭素環カルボン酸のエステル、複素環式カルボン酸類のエステル又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。尚、エステル類中のヒドロキシル基又はカルボキシル基が全てエステル化された完全エステルでも良く、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が一部残存した部分エステルであっても良い。

[0049] 前記脂肪族モノカルボン酸類のエステルは、上述の脂肪族モノカルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。このようなエステルの好適例としては、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、グリセリントリオレート、ソルビタンモノオレート又はソルビタンジオレート等が挙げられる。

[0050] 前記脂肪族多価カルボン酸類のエステルは、上述の脂肪族多価カルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコー

ル類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。このようなエステルの好適例としては、ジブチルマレエート、ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の炭素数2-40、好ましくは炭素数4-18、特に好ましくは炭素数6-12のジカルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上の多価カルボン酸類と、炭素数4-40、好ましくは炭素数4-18、特に好ましくは炭素数6-14の1価アルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのジエステル類、これらジエステル類、例えばジブチルマレエート等と、炭素数4-16のポリ α -オレフィン等との共重合体、無水酢酸等に α -オレフィンを付加した化合物と、炭素数1-40のアルコール類とのエステル等が挙げられる。

[0051] 前記炭素環類のエステルは、上述の炭素環カルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。このようなエステルの好適例としては、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、サリチル酸エステル等の芳香族カルボン酸エステルが挙げられる。

[0052] 前記複素環式カルボン酸類のエステルとしては、上述の複素環式カルボン酸類からなる群より選択される1種又は2種以上と、上述の1価、2価又は3価以上のアルコール類からなる群より選択される1種又は2種以上とのエステルが挙げられる。

[0053] 前記エーテル類は、エーテル結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、飽和又は不飽和脂肪族エーテル類、芳香族エーテル類、環式エーテル類、多価アルコールのエーテル類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

前記飽和又は不飽和脂肪族エーテル類としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジウンデシルエーテル、ジドデシルエーテル、ジトリデシルエーテル、ジテトラデシルエーテル、ジペンタデシルエーテル、ジヘキサデシルエーテル、ジヘプタデシルエーテル、ジオクタデシルエーテル、ジノナデシルエーテル、ジイコシルエ

ーテル、メチルエチルエーテル、メチル-*n*-プロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル-*tert*-ブチルエーテル、メチル-*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチル-*n*-プロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル-*tert*-ブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の炭素数1〜40の飽和又は不飽和脂肪族エーテル等が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分岐状のいずれでも良く、不飽和結合の位置も任意である。

- [0054] 前記芳香族エーテル類としては、例えば、アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 α -ナフチルエーテル、 β -ナフチルエーテル、ポリフェニルエーテル、パーフルオロエーテル等が挙げられる。これらは直鎖状又は分岐状の飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。これらは使用時に液状、特に常温で液状であることが好ましい。

前記環式エーテル類としては、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、グリシジルエーテル等の炭素数2〜40の環式エーテル類が挙げられる。これらは直鎖状又は分岐状の飽和又は不飽和脂肪族基、炭素環、飽和又は不飽和脂肪族基を有する炭素環を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。

- [0055] 前記多価アルコールのエーテル類は、上述の2価又は3価以上のアルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の多価アルコールと、上述の1価アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上とのエーテルである。ここで、エーテルとは、多価アルコールのヒドロキシル基が全てエーテル化された完全エーテルでも良く、ヒドロキシル基が一部残存した部分エーテルでも良いが、より低摩擦特性を示すことから部分エーテルであることが好ましい。

- [0056] 前記ケトン類は、カルボニル結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、飽和又は不飽和脂肪族ケトン類、炭素環ケトン類、複素環ケトン類、ケトンア

ルコール類、ケトン酸類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

前記飽和又は不飽和脂肪族ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ピナロン、ジエチルケトン、ブチロン、ジイソプロピルケトン、メチルビニルケトン、メシチルオキシド、メチルフェブテノン等の炭素数1〜40の飽和又は不飽和脂肪族ケトン類等が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意である。

前記炭素環ケトン類としては、例えば、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、ジベンジルケトン、2-アセトナフトン等の炭素数1〜40の炭素環ケトン類が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。

前記複素環ケトン類としては、例えば、アセトチエノン、2-アセトフロン等の炭素数1〜40の炭素環ケトン類が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。

前記ケトンアルコール類としては、例えば、アセトール、アセトイン、アセトエチルアルコール、ジアセトンアルコール、フェナシルアルコール、ベンゾイン等の炭素数1〜40のケトンアルコール類が挙げられる。これらは炭素環、複素環を有していても良く、また直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有する炭素環、複素環を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、その置換位置も数も任意である。

前記ケトン酸類としては、例えば、ピルビン酸、ベンゾイルギ酸、フェニルピルビン酸等の α -ケトン酸類、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸等の β -ケトン酸、レブリン酸、 β -ベンゾイルプロピオン酸等の γ -ケトン酸類等の炭素数1〜40のケトン酸類が挙げられる。

[0057] 前記アルデヒド類は、アルデヒド基を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、飽和又は不飽和脂肪族アルデヒド類、炭素環アルデヒド類、複素環アルデヒド類又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

前記飽和又は不飽和脂肪族アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ピバリンアルデヒド、カプロンアルデヒド、ペラルゴンアルデヒド、カプリンアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、トリデシルアルデヒド、ミリスチンアルデヒド、ペンタデシルアルデヒド、パルミチンアルデヒド、マルガリンアルデヒド、ステアリンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒド、グリオキサール、スクシンジアルデヒド等の炭素数1〜40の飽和又は不飽和脂肪族アルデヒド類が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意である。

前記炭素環アルデヒド類としては、例えば、ベンズアルデヒド、o-トルアルデヒド、m-トルアルデヒド、p-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド、 α -ナフトアルデヒド、 β -ナフトアルデヒド等の炭素数1〜40の炭素環アルデヒド類が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意であり、置換位置も数も任意である。

前記複素環アルデヒド類としては、例えば、フルフラール等の炭素数1〜40の複素環アルデヒド類が挙げられる。これらは直鎖状又は分枝状の飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良く、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である。

- [0058] 前記カーボネート類は、カーボネート結合を1又は2以上有する含酸素有機化合物であり、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート、ジペンチルカーボネート、ジヘキシルカーボネート、ジヘプチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、ジノニルカーボネート、ジデシルカーボネート、ジウンデシルカーボネート、ジドデシルカーボネート、ジトリデシルカーボネート、ジテトラデシルカーボネート、ジペンタデシルカーボネート、ジヘキサデシルカーボネート、ジヘプタデシルカーボネート、ジオクタデシルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の炭素数1〜40の飽和又は不飽和脂肪族、炭素環、飽和又は不飽和脂肪族を有する炭素環、炭素環を有する

飽和又は不飽和脂肪族等を有するカーボネート類が挙げられる。これら飽和又は不飽和脂肪族基は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、不飽和結合の位置は任意であり、その置換位置も数も任意である。

またこれらカーボネート類に、アルキレンオキサイドを付加したヒドロキシ(ポリ)オキシアルキレンカーボネート類を用いることもできる。

[0059] 前記アルコール類は式 $R-(OH)_n$ で、前記カルボン酸類は式 $R-(COOH)_n$ で、前記エステル類は式 $R-(COO-R')_n$ で、前記エーテル類は式 $R-(O-R')_n$ で、前記ケトン類は式 $R-(CO-R')_n$ で、前記アルデヒド類は式 $R-(CHO)_n$ で、前記カーボネート類は式 $R-(O-COO-R')_n$ で表すこともできる。

前記R及びR'はそれぞれ別個に、アルキル基、アルケニル基、アルキレン基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基又はこれら炭化水素基から1個又は2個以上の水素原子を除いた炭化水素基を示す。これら炭化水素基は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エステル結合及びエーテル結合からなる群より選択される1種又は2種以上の基又は結合を更に有していても良く、炭素、水素及び酸素以外の元素、例えば、窒素、硫黄、複素環化合物、フッ素、塩素等のハロゲン、リン、ホウ素、金属等を含んでいても良い。

前記炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは1-40、より好ましくは2-30、特に好ましくは3-20である。

[0060] 前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、直鎖又は分枝のペンチル基、直鎖又は分枝のヘプチル基、直鎖又は分枝のオクチル基、直鎖又は分枝のノニル基、直鎖又は分枝のデシル基、直鎖又は分枝のウンデシル基、直鎖又は分枝のドデシル基、直鎖又は分枝のトリデシル基、直鎖又は分枝のテトラデシル基、直鎖又は分枝のペンタデシル基、直鎖又は分枝のヘキサデシル基、直鎖又は分枝のヘプタデシル基、直鎖又は分枝のオクタデシル基、直鎖又は分枝のノナデシル基、直鎖又は分枝のイコシル基、直鎖又は分枝のヘンエイコシル基、直鎖又は分枝のドコシル基、直鎖又は分枝のトリコシル基、直鎖又は分枝のテトラコシル基等の炭

素数1〜40のアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数2〜30のアルキル基、特に好ましくは炭素数3〜20のアルキル基である。

- [0061] 前記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、直鎖又は分枝のプロペニル基、直鎖又は分枝のブテニル基、直鎖又は分枝のペンテニル基、直鎖又は分枝のヘキセニル基、直鎖又は分枝のヘプテニル基、直鎖又は分枝のオクテニル基、直鎖又は分枝のノネニル基、直鎖又は分枝のデセニル基、直鎖又は分枝のウンデセニル基、直鎖又は分枝のドデセニル基、直鎖又は分枝のトリデセニル基、直鎖又は分枝のテトラデセニル基、直鎖又は分枝のペンタデセニル基、直鎖又は分枝のヘキサデセニル基、直鎖又は分枝のヘプタデセニル基、直鎖又は分枝のオクタデセニル基、直鎖又は分枝のノナデセニル基、直鎖又は分枝のイコセニル基、直鎖又は分枝のヘンエイコセニル基、直鎖又は分枝のドコセニル基、直鎖又は分枝のトリコセニル基、直鎖又は分枝のテトラコセニル基等の炭素数2〜40のアルケニル基が挙げられ、好ましくは炭素数2〜30のアルケニル基、特に好ましくは炭素数3〜20のアルケニル基である。

- [0062] 前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3〜40のシクロアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数3〜20のシクロアルキル基、特に好ましくは炭素数5〜8のシクロアルキル基である。

前記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジェチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジェチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジェチルシクロヘプチル基等の炭素数4〜40のアルキルシクロアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数5〜20のアルキルシクロアルキル基、特に好ましくは炭素数6〜12のアルキルシクロアルキル基である。尚、これらアルキルシクロアルキル基において構造異性体があるものは全ての構造異性体が含まれる。

- [0063] 前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6〜20のアリ

ール基が挙げられ、好ましくは炭素数6〜10のアリール基である。

前記アルキルアリール基としては、トリル基、エチルフェニル基、直鎖又は分枝のプロピルフェニル基、直鎖又は分枝のブチルフェニル基、直鎖又は分枝のペンチルフェニル基、直鎖又は分枝のヘキシルフェニル基、直鎖又は分枝のヘプチルフェニル基、直鎖又は分枝のオクチルフェニル基、直鎖又は分枝のノニルフェニル基、直鎖又は分枝のデシルフェニル基、直鎖又は分枝のウンデシルフェニル基、直鎖又は分枝のドデシルフェニル基等の1置換フェニル基、キシリル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、2-メチル-6-tert-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ベンジル)フェニル基等の同一又は異なる直鎖又は分枝のアルキル基を2以上有するアリール基等のアルキルアリール基が挙げられ、炭素数7〜40のアルキルアリール基、好ましくは炭素数7〜20のアルキルアリール基、特に好ましくは炭素数7〜12のアルキルアリール基である。ここで、アルキル基は更にアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキルを含んでいても良く、また、構造異性体があるものは全ての構造異性体が含まれる。

前記アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7〜40のアリールアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数7〜20のアリールアルキル基、特に好ましくは炭素数7〜12のアリールアルキル基である。ここで、構造異性体があるものは全ての構造異性体が含まれる。

- [0064] 前記含酸素有機化合物は、上述の各化合物の誘導体であっても同様に使用できる。誘導体としては、窒素含有化合物、硫黄、硫黄含有化合物、ホウ素含有化合物、ハロゲン元素、ハロゲン元素化合物、金属元素、有機又は無機金属含有化合物及びアルキレンオキシドの少なくとも1種を反応させて得られる化合物等が挙げられるが特にこれらに限定されない。例えば、上記アルコール類、カルボン酸類、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類及びカーボネート類からなる群より選択される少なくとも1種を硫化した化合物、フッ化、塩化等のハロゲン化した化合物、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸及びこれらの酸のエステル又は金属塩との反応生成物、金属、

金属含有化合物又はアルキレンオキサイドと反応させたアルキレンオキサイド付加物、アミン化合物との反応生成物等が挙げられる。

中でも、アルコール類、カルボン酸類、アルデヒド類及びこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも1種と、アミン化合物との反応生成物、例えばマンニッヒ反応生成物、アシル化反応生成物、アミド等が好適に挙げられる。

- [0065] 前記アミン化合物としては、例えば、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ステアシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘプタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン等の炭素数1〜30の直鎖状又は分枝状のアルキル基を有するアルキルアミン、エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、オレイルアミン等の炭素数2〜30の直鎖状又は分枝状のアルケニル基を有するアルケニルアミン、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、プロパノールブタノールアミン等の炭素数1〜30の直鎖状又は分枝状のアルカノール基を有するアルカノールアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン等の炭素数1〜30の直鎖状又は分枝状のアルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン、ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシル

ジプロパノールアミン、オレイルジェタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数8ー20のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物、N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物、これらの化合物のアルキレンオキシド付加物、又はこれらの混合物等が挙げられる。

これら窒素化合物の中でもデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、ステアリルアミン等の炭素数10ー20の直鎖状又は分枝状のアルキル基、直鎖状又は分枝状のアルキルアミン又は直鎖状又は分枝状のアルケニルアミンが好適に挙げられる。

これら含酸素有機化合物の誘導体の中でも、オレイン酸アミド等の上述の脂肪族モノカルボン酸類のうち、炭素数8ー20のカルボン酸と上述のアミン化合物とのアミドが好適に挙げられる。

[0066] 以上、含酸素有機化合物について説明したが、これらの中でも摩擦低減効果に優れることから、ヒドロキシル基を有するものが好ましい。また、ヒドロキシル基の中でも、カルボキシル基等のカルボニル基に直接結合したヒドロキシル基より、アルコール性ヒドロキシル基の方がより摩擦低減効果が優れていることから好ましい。更に、化合物中のこのようなヒドロキシル基の数は特に限定されないが、より摩擦低減効果に優れることからより多くのヒドロキシル基を有することが好ましい。しかし、前述の潤滑油基油等の媒体と共に使用する場合には、溶解性の点からヒドロキシル基の数は制限を受ける場合がある。

[0067] 前記脂肪族アミン類としては、炭素数6ー30、好ましくは炭素数8ー24、特に好ましくは炭素数10ー20の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基を有するものが挙げられる。炭素数が6ー30の範囲外の場合には、摩擦低減効果が十分に得られない可能性がある。尚、当該範囲の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基を有する場合には、その他の炭化水素基を有していても良い。

[0068] 前記炭素数6ー30の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル

基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基、ペンタコセニル基、ヘキサコセニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル基、ノナコセニル基、トリアコンテニル基等のアルケニル基等が挙げられる。

尚、前記アルキル基又はアルケニル基は直鎖状又は分枝状のいずれでも良く、アルケニル基の二重結合の位置は任意である。

[0069] 前記脂肪族アミン類としては、上述の炭素数6〜30の直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基を有するモノアミン、ポリアミン、アルカノールアミン、イミダゾリン化合物等の各種アミン化合物又はこれらの誘導体が例示できる。

モノアミンとしては、例えば、ラウリルアミン、ラウリルジエチルアミン、パルミチンアミン、ステアリルアミン、オレイルアミンが挙げられる。

ポリアミンとしては、例えば、ステアリルテトラエチレンペンタミン、オレイルプロピレンジアミンが挙げられる。

アルカノールアミンとしては、例えば、ラウリルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミンが挙げられる。

含窒素複素環化合物としては、例えば、N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリンが挙げられる。

前記誘導体としては、アルキレンオキシド付加物、酸変性化合物等が挙げられる。

アルキレンオキシド付加物としては、上述の各種アミン化合物中の窒素原子にアルキレンオキサイドを付加させたものが挙げられる。例えば、炭素数6〜28アルキサン基又はアルケニル基を有する第1級モノアミンに、アルキルオキサイドを付加させて得られるN, N-ジポリオキシアルキレン-N-アルキル又はアルケニルアミン、より具体的には、N, N-ジポリオキシエチレン-N-オレイルアミンが挙げられる。

酸変性化合物としては、例えば、上述の各種アミン化合物に、上述のカルボン酸類、好ましくは上述の脂肪族モノカルボン酸類、中でも炭素数2〜30の脂肪族モノカルボン酸類、上述の脂肪族多価カルボン酸類、中でもシュウ酸を含む炭素数2〜30の脂肪族多価カルボン酸類、上述の炭素環カルボン酸類、中でもフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を含む炭素数6〜30の炭素環カルボン酸類等を作用させて、アミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したりアミド化したものが挙げられる。

[0070] 本発明の潤滑油において、より摩擦低減効果を改善するために摩擦調製剤を必要により添加することができる。該摩擦調製剤を添加する場合の割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常3.0質量%以下、好ましくは0.05〜3.0質量%、更に好ましくは0.1〜2.0質量%、特に好ましくは0.5〜1.4質量%である。

[0071] 本発明の潤滑油には、上記各成分の他に、更に要求される性能に応じて、粘度指数向上剤、流動点降下剤、摩耗防止剤、極圧剤、上記以外の他の摩擦調整剤、(B)成分以外の金属系清浄剤、無灰分散剤、(D)成分以外の酸化防止剤、防錆剤、金属不活性化剤、界面活性剤、抗乳化剤、シール膨潤剤、消泡剤、着色剤及びこれらの混合物等からなる群より選択される他の添加剤を配合することができる。

[0072] 粘度指数向上剤としては、各種メタクリル酸の重合物やその水添物又はこれらの任意の組合せに係る共重合体やその水添物等のいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又は更に窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体及びその水素化物、ポリイソブチレン及びその水添物、スチレン-ジエン水素化共重合体、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体、並びにポリアルキルスチレン等も例示できる。ここで、 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が挙げられる。

これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば、分散型及び非分散型ポリメタクリレートでは通常5000〜1000000、好ましくは100000〜800000であり、ポリイソブチレン又はその水素化物では通常800〜5000、エチレン- α -オレフィン共重合体及びその水素化物では通常800〜300000、好ましくは10000〜

200000である。また、粘度指数向上剤を含有させる場合には、単独で又は複数種を任意に組合せて含有させることができ、その含有割合は、潤滑油全量基準で通常0.1〜40.0重量%が望ましい。

中でもポリメタクリレート系の粘度指数向上剤の使用が、低摩擦特性を維持する上で特に好ましい。

[0073] 流動点降下剤としては、潤滑油基油に見合う流動点降下剤が使用でき、例えば、ポリメタクリレート系の流動点降下剤が好ましい。

摩耗防止剤、極圧剤としては、潤滑油に使用される公知の摩耗防止剤、極圧剤が使用でき、例えば、亜リン酸エステル類、リン酸エステル類、チオ亜リン酸エステル類、チオリン酸エステル類、ジチオリン酸エステル類、これらの亜鉛塩等の金属塩、これらのアミン塩等のリン化合物、硫化油脂、硫化エステル類、硫化オレフィン類、ジチオカーバメート類等の硫黄系極圧剤等が挙げられる。特に摩耗防止剤としては、硫黄を含有しないリン系摩耗防止剤の使用が、低摩擦性能及びその維持性に優れる点で好ましい。また、ジチオカーバメート系摩耗防止剤も低摩擦特性の維持性に優れる点で好ましい。

本発明の潤滑油において摩耗防止剤、極圧剤を含有させる場合の割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常0.1〜5重量%である。特に、リン系摩耗防止剤を使用する場合の含有割合は特に制限はないが、組成物全量基準で、リン元素換算量で通常0.01〜0.1重量%、好ましくは0.08重量%以下、特に好ましくは0.06重量%以下である。また、硫黄含有摩耗防止剤を使用する場合の割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で、硫黄元素換算量で、好ましくは0.15重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下、特に、硫黄含有摩耗防止剤を配合しないことが好ましい。

その他の摩擦調整剤としては、モリブデンジチオカーバメートやモリブデンジチオホスフェート、二硫化モリブデン等の摩擦調整剤が挙げられる。

[0074] 無灰分散剤としては、潤滑油に使用される公知の分散剤が使用できるが、好ましくは、例えば、ポリブテニルコハク酸イミド系分散剤、ポリブテニルベンジルアミン系分散剤、ポリブテニルアミン系分散剤、マンニツヒ系分散剤等が挙げられる。ここで、ポリ

ブテニル基は、数平均分子量が700〜3500、好ましくは900〜2500のものをを用いるのが良い。また、無灰分散剤としては、ホウ素化合物誘導体、カルボン酸誘導体等も好ましく使用できる。

本発明の潤滑油において無灰分散剤を含有させる場合の割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常0.1〜15重量%である。

(D)成分以外の酸化防止剤としては、潤滑油に使用される公知の酸化防止剤が使用できるが、好ましくは、モリブデン系酸化防止剤、銅系酸化防止剤等の金属系酸化防止剤が挙げられる。

本発明の潤滑油において上記酸化防止剤を含有させる場合の割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常0.01〜3重量%である。

本発明の潤滑油において上記酸化防止剤を含有させる場合には、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート、モリブデンアミン錯体、モリブデンコハク酸イミド錯体等のモリブデン系酸化防止剤、特にモリブデンジチオカーバメートが好ましい。この際、モリブデン系酸化防止剤の含有割合は、潤滑油全量基準で、モリブデン元素換算量で0.001〜0.1重量%、好ましくは0.03重量%以下、特に好ましくは0.02重量%以下である。

[0075] 防錆剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルフォネート、ジノニルナフタレンスルフォネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が挙げられる。

抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、ベンゾトリアゾール又はチアジアゾール等が挙げられる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコーン又はフルオロアルキルエーテル等が挙げられる。

本発明の潤滑油において、防錆剤、抗乳化剤を含有させる場合の割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常0.01〜5重量%である。また金属不活性化剤を含有させる場合の割合は特に制限はないが、潤滑油全量基準で通常0.0005〜1

重量%の範囲から適宜選択できる。

- [0076] 本発明の潤滑油において、上述の必要に応じて配合できる添加剤の中でも、ジチオリン酸亜鉛及び、アルカリ土類金属スルホネート、硫黄架橋したアルカリ土類金属フェネート等硫黄含有金属系清浄剤は、DLC接触面の低摩擦化及びその維持性に対し、阻害要因となることがあるので、これらを実質的に配合しないことが好ましい。また、同様の理由で、上記から選ばれる添加剤のうち、硫黄系添加剤をできるだけ使用しないか、実質的に配合しないことがより好ましく、また、添加剤に含まれる希釈剤も、全芳香族含有量が低く、硫黄含有量が低い、あるいは、これらを実質的に含まない希釈剤を用いることが特に好ましい。

以上の点を配慮した場合、本発明の潤滑油の全硫黄含有量は、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.05質量%以下、より更に好ましくは0.01質量%以下、特に好ましくは0.005質量%以下とすることができ、あるいは実質的に硫黄を含有しない潤滑油とすることが最も望ましい。

- [0077] 本発明のシステムにおいて上記接触面に本発明の潤滑油を介在させるには、密閉式、循環式等のシステムの種類に応じて上記接触面に本発明の潤滑油を供給し、運転することにより行うことができる。

本発明のシステムは、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面を備えたシステムであり、例えば、4サイクル又は2サイクルエンジン等の内燃機関、具体的には、動弁系、ピストン、ピストンリング、ピストンスカート、シリンダライナ、コンロッド、クランクシャフト、ベアリング、軸受け、メタル、ギヤー、チェーン、ベルト、オイルポンプ等が挙げられる。また、例えば、ギヤー等の駆動系伝達機構、ハードディスクドライブの接触面を有する駆動部、その他摩擦条件が厳しく、低摩擦性が要求される様々な接触面を有するシステムが対象となる。

本発明のシステムにおいて、内燃機関の動弁系における好の実施態様としては、例えば、鉄鋼材料の基盤にDLC被膜を形成し円盤状のシムやリフター冠面と、低合金チルド鋳鉄、浸炭鋼又は調質炭素鋼、又はこれらの任意の組合せに係る材料を用いたカムロブからなる接触面等を有する動弁系が挙げられる。

- [0078] 本発明のDLC接触面の潤滑方法は、少なくとも一方がDLCで被覆された、対向し

て相対的に運動する上述の接触面を、上述の本発明の潤滑油を供給して潤滑することにより実施できる。このように、本発明の潤滑油を供給してDLC被覆面を潤滑することにより、DLC接触面の低摩擦特性を長期間維持させることができる。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、様々に変形、改良が可能である。

実施例1-1〜1-2及び比較例1-1〜1-2

低摩擦運動システムの接触面の一例として、オプチモール社製SRV摩擦試験機用の試験片を作製した。試験片はSUJ2熱処理材からディスク材料、円筒材料に研磨加工後、ラッピングテープを用いた研磨によって所定の表面粗さ($Ra=0.2\mu m$ 以下)に仕上げた。得られたディスク材料の表面に、CVD処理法によってa-C(アモルファスカーボン)タイプのDLCを表1に示す所定の膜厚となるように被覆し、更にラッピングテープを用いた研磨によって所定の表面粗さ($Ra=0.1\mu m$ 以下)に仕上げた。得られた試験片について表1及び図1に示す。

尚、図1において10はディスク、11は円筒であり、矢印は、後述する性能試験において上方から下方へ圧力が加えられること、並びに円筒11がディスク10面上を水平方向に摺動する動作を示す。

[0080] [表1]

| | 基材 | DLC 被覆膜 | 膜厚 (μm) | 表面硬さ Hv | 表面粗さ Ra (μm) |
|------|-----------|------------|-------------------|------------|------------------------|
| ディスク | SUJ2 熱処理材 | a-C | 1.1 | 1800 | 0.04 |
| 円筒 | SUJ2 熱処理材 | なし | — | 750 | 0.05 |

[0081] (潤滑油の調製)

表2に示す通り、実施例1-1及び1-2の本発明にかかる潤滑油、比較例1-1及び1-2の比較用の潤滑油を調製した。得られた各潤滑油を用いて、以下の性能試験を行った。結果を表2に示す。

尚、表2において、基油Iは、 $100^{\circ}C$ における動粘度が $4.0mm^2/s$ 、粘度指数が125、全芳香族含有量が1.0質量%であり、かつ硫黄含有量が0.001質量%の高度水素化分解鉱油である。基油IIは、 $100^{\circ}C$ における動粘度が $3.9mm^2/s$ 、粘度指数

が123、芳香族化合物及び硫黄化合物を実質的に含有しないポリ- α -オレフィン系基油(Exxon-Mobil Chemical社製、SHF41)である。基油IIIは、100℃における動粘度が4.4mm²/s、粘度指数が102、全芳香族含有量が21.0質量%であり、かつ硫黄含有量が0.60質量%の溶剤脱蠟鉱油である。また、添加剤パッケージは、ジチオリン酸亜鉛、カルシウムスルホネート等を含むSG級パッケージであり、比較例1-2の潤滑油の全硫黄含有量は0.35質量%であった。

[0082] (性能試験)

上記で調製した試験片を、オプチモール社製SRV試験機にセットし、表2に示す各潤滑油を試験片に滴下し、以下の試験条件にて10分後及び30分後の摩擦係数を測定した。結果を表2に示す。

なお10分後の摩擦係数は、安定後の初期の摩擦係数を示し、30分後の摩擦係数は、接触面に潤滑皮膜が生成したり、潤滑油の酸化劣化あるいは反応等が起こり得る状況での摩擦係数を示すものであり、本試験は、初期の摩擦特性とその維持性能を短時間で評価することができるものである。

<試験条件>

温度:80℃、荷重:400N、振幅:3mm、周波数:50Hz

[0083] [表2]

| | 実施例 1-1 | 実施例 1-2 | 比較例 1-1 | 比較例 1-2 |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 基油 (基油全量基準、質量%) | | | | |
| 基油 I(潤滑油基油(A)) | 100 | — | — | 100 |
| 基油 II(潤滑油基油(A)) | — | 100 | — | — |
| 基油 III | — | — | 100 | — |
| 添加剤パッケージ (組成物全量基準、質量%) | — | — | — | 13.6 |
| 性能試験結果 | | | | |
| SRV 摩擦試験: 10分後 | 0.050 | 0.043 | 0.065 | 0.082 |
| : 30分後 | 0.043 | 0.040 | 0.092 | 0.095 |

[0084] 表2より、実施例の潤滑油を用いた場合の10分後の摩擦係数は極めて低く、また、30分経過後であっても摩擦係数は上昇せず、安定して低摩擦特性が維持されることが判った。一方、本発明の規定に合致しない潤滑油基油から実質的になる比較例1-1の潤滑油及び本発明の規定に合致する潤滑油基油にジチオリン酸亜鉛、スルホネート系清浄剤を含む添加剤を配合した比較例1-2の潤滑油では、10分後の摩擦

係数が高く、また、30分経過後には大幅に摩擦係数が上昇し、摩擦特性の維持もできないことが判った。

[0085] 実施例2-1ー2-3、参考例2-1及び比較例2-1

(潤滑油組成物の調製)

表3に示す通り、実施例2-1ー2-3の本発明にかかる潤滑油、参考例2-1及び比較例2-1の比較用の潤滑油を調製した。得られた各潤滑油及び表1及び図1に示す実施例1-1と同様な試験片及び装置を用いて、以下の性能試験を行った。結果を表3に示す。

尚、表3において基油Iは表2のものと同一である。非硫黄系金属系清浄剤IIは、全塩基価166mgKOH/g、カルシウム含有割合6.2質量%の炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート、非硫黄系金属系清浄剤IIは、全塩基価170mgKOH/g、カルシウム含有割合6.8質量%のホウ酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート、硫黄系金属系清浄剤は、全塩基価320mgKOH/g、カルシウム含有割合12.5質量%、硫黄含有割合2質量%の炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムスルフォネートである。また、摩擦調整剤IIはグリセリンモノオレートである。添加剤パッケージIは、ジアルキルリン酸亜鉛、粘度指数向上剤、酸化防止剤、分散剤等を含むものであり、添加剤パッケージIIは、ジチオリン酸亜鉛、カルシウムスルホネート等を含むSG級パッケージである。

[0086] (性能試験)

(1)SRV摩擦試験は、潤滑油を表3に示すものに代えた以外は実施例1-1と同様に行なった。結果を表3に示す。

(2)エンジンモータリング摩擦試験

エンジンのシム材として、通常の鋼材を使用したシム材及び、鋼材に上記と同等の膜厚、表面硬さ、表面粗さとなるようにDLCコーティングしたシム材を使用した場合のそれぞれについて以下の条件にてエンジンモータリング摩擦試験を行った。通常の鋼材シム及び比較例2-1の潤滑油を使用した場合の摩擦トルクを基準として、実施例2-3の潤滑油について摩擦トルク低減率を測定した。結果を表3に示す。尚、エンジンモータリング摩擦試験は、SRV摩擦試験のような実験室評価とは異なる、実用上の

エンジン全体の省燃費性能評価が可能である。

<試験条件>

A: 油温100℃、エンジン回転数800rpm、B: 油温60℃、エンジン回転数2000rpm

(3)低摩擦特性維持性能試験

JIS K 2514「潤滑油-酸化安定度試験方法」の4.「内燃機関用潤滑油酸化安定度試験方法(ISOT)」に準じて酸化させ、試験後の酸化油について、上述のSRV摩擦試験により30分後の摩擦係数を測定した。本試験は、低摩擦特性の維持性能をより詳細に評価するためのものである。

[0087] [表3]

| | 実施例2-1 | 実施例2-2 | 参考例2-1 | 実施例2-3 | 比較例2-1 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 基油 (基油全量基準、質量%) 基油 I(潤滑油基油(A)) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 添加剤(組成物全量基準、質量%) | | | | | |
| (B)非硫黄系金属系清浄剤 I | 3.0 | — | — | 3.0 | — |
| (B)非硫黄系金属系清浄剤 II | — | 3.0 | — | — | — |
| 硫黄系金属系洗浄剤 | — | — | 1.5 | — | — |
| 摩擦調整剤 I | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — |
| 添加剤パッケージ I | — | — | — | 12.0 | — |
| 添加剤パッケージ II | — | — | — | — | 13.6 |
| 性能試験結果 | | | | | |
| (1)SRV 摩擦試験: 10分後 | 0.041 | 0.041 | 0.062 | 0.043 | 0.082 |
| : 30分後 | 0.043 | 0.042 | 0.082 | 0.045 | 0.095 |
| (2)エンジンモーター摩擦試験 シム材 | — | — | — | a-C 材 | 鋼材 |
| 摩擦トルク低減率(%) 800rpm, 100℃ | — | — | — | 18.8 | 0(基準) |
| 2000rpm, 60℃ | — | — | — | 6.6 | 0(基準) |
| (3)低摩擦特性維持性能試験(30分後) | 0.058 | — | — | — | — |

[0088] 表3より、硫黄を含有しない金属系清浄剤を含有する潤滑油を用いた実施例2-1〜2-3では、10分後の摩擦係数は極めて低く、また、30分経過後であっても摩擦係数は上昇せず、安定して低摩擦特性が維持できることが判った。

一方、ジチオリン酸亜鉛、Caスルホネート系清浄剤を含有する潤滑油組成物を用いた比較例2-1では、10分後及び30分後の摩擦係数は高く、摩擦係数の維持性も悪かった。また硫黄含有金属系清浄剤とグリセリンモノオレートとを併用した潤滑油を用いた参考例2-1では、摩擦係数は十分低いものの、30分後には摩擦係数が上昇し、低摩擦特性の維持性に劣ることが判った。

DLCコーティングを施したシム材及び硫黄を含有しない金属系清浄剤を含有する

実施例2-3の潤滑油を使用した場合、通常の鋼材シム及び比較例2-1の潤滑油を使用した場合の摩擦トルクに対し、高温、低回転条件では約19%、低温、高回転条件では約7%と、極めて優れた摩擦トルク低減率が得られることが判った。

[0089] 実施例3-1〜3-2、参考例3-1及び比較例3-1

(潤滑油組成物の調製)

表4に示す通り、実施例3-1〜3-2の本発明にかかる潤滑油、参考例3-1及び比較例3-1の比較用の潤滑油を調製した。得られた各潤滑油、表1及び図1に示す実施例1-1と同様な試験片及び装置を用いて、実施例2-1と同様に(1)SRV摩擦試験、(2)エンジンモータリング摩擦試験及び(3)低摩擦特性維持性能試験を行った。結果を表4に示す。

尚、表4において基油Iは表2のものと同一である。非硫黄系リン化合物は、希釈剤を含み、リン含有割合7.5質量%、アルキル基がブチル基であるジアルキルリン酸亜鉛である。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は、リン含有割合7.2質量%、セカンダリー型／プライマリー型比＝65／35(リン含有量の質量比)のものである。また、添加剤パッケージIは、炭酸カルシウム含有過塩基性Caサリシレート、粘度指数向上剤、酸化防止剤(無灰系及びMoDTC)、分散剤等を含むものであり、摩擦調整剤I及び添加剤パッケージIIは、表3のものと同一である。

[0090] [表4]

| | 実施例3-1 | 参考例3-1 | 実施例3-2 | 比較例3-1 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 基油 (基油全量基準、質量%) | | | | |
| 基油 I(潤滑油基油(A)) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 添加剤(組成物全量基準、質量%) | | | | |
| (C)非硫黄系リン化合物 | 1.0 | — | 1.0 | — |
| ジアルキルジチオリン酸亜鉛 | — | 1.1 | — | — |
| 摩擦調整剤 I | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — |
| 添加剤パッケージ I | — | — | 14.2 | — |
| 添加剤パッケージ II | — | — | — | 13.6 |
| 性能試験結果 | | | | |
| (1)SRV 摩擦試験 : 10分後 | 0.038 | 0.062 | 0.045 | 0.082 |
| : 30分後 | 0.040 | 0.095 | 0.045 | 0.095 |
| (2)エンジンモータリング 摩擦試験 シム材摩 | — | — | a-C 材 | 鋼材 |
| 擦トルク低減率(%)800rpm, 100℃ | — | — | 19.0 | 0(基準) |
| 2000rpm, 60℃ | — | — | 8.0 | 0(基準) |
| (3)低摩擦特性維持性能試験(30分後) | 0.056 | — | — | — |

[0091] 表4より、非硫黄系リン化合物を含有する潤滑油を用いた実施例3-1〜3-2では、1

0分後の摩擦係数は極めて低く、また、30分経過後であっても摩擦係数は上昇せず、安定して低摩擦特性が維持できることが判った。

一方、ジチオリン酸亜鉛、Caスルホネート系清浄剤を含有する潤滑油を用いた比較例3-1では、10分後及び30分後の摩擦係数は高く、摩擦係数の維持性も悪かった。またジチオリン酸亜鉛とグリセリンモノオレートとを併用した潤滑油を用いた参考例3-1では、摩擦係数は十分低いものの、30分後には摩擦係数が上昇し、低摩擦特性の維持性に劣ることが判った。尚、実施例3-2の潤滑油には、酸化防止剤として無灰系酸化防止剤及びMo系酸化防止剤を併用している(MoDTC含有量:組成物中、Mo量で0.02質量%)が、MoDTCはジチオリン酸亜鉛と異なり、摩擦係数の維持性能を悪化させないことが判った。

DLCコーティングを施したシム材及び非硫黄系リン化合物を含有する実施例2の潤滑油組成物を使用した場合、通常の鋼材シム及び比較例1の潤滑油組成物を使用した場合の摩擦トルクに対し、高温、低回転条件では約19%、低温、高回転条件では8%と、極めて優れた摩擦トルク低減率が得られることが判った。

[0092] 実施例4-1〜4-2及び比較例4-1

(潤滑油組成物の調製)

表5に示す通り、実施例4-1〜4-2の本発明にかかる潤滑油、比較例4-1の比較用の潤滑油を調製した。得られた各潤滑油、表1及び図1に示す実施例1-1と同様な試験片及び装置を用いて、実施例1-1と同様に(1)SRV摩擦試験及び実施例2-1と同様に(3)低摩擦特性維持性能試験を行った。結果を表5に示す。

尚、表5において基油IIは表2のものと同一であり、非硫黄系酸化防止剤IIは、オクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、非硫黄系酸化防止剤IIは、アルキルジフェニルアミンである。また、摩擦調整剤IIはグリセリンモノオレートである。

[0093] [表5]

| | 実施例 5-1 | 実施例 5-2 | 実施例 5-3 | 実施例 5-4 | 実施例 5-5 | 実施例 5-6 | 実施例 5-7 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 基油 (基油全量基準、質量%) 基油 I(潤滑油基油(A)) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 添加剤(組成物全量基準、質量%) | | | | | | | |
| (B)非硫黄系金属系清浄剤 I | 3.0 | 3.0 | 3.0 | — | 3.0 | — | — |
| (C)非硫黄系リン化合物 | 1.0 | — | — | 1.0 | 1.0 | — | — |
| (D)非硫黄系酸化防止剤 I | — | 1.0 | — | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — |
| (D)非硫黄系酸化防止剤 II | — | — | 1.0 | — | — | — | 1.0 |
| 摩擦調整剤 I | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 性能試験結果 | | | | | | | |
| (1)SRV 摩擦試験 : 10 分後 | 0.040 | 0.039 | 0.036 | 0.039 | 0.039 | 0.042 | 0.041 |
| : 30 分後 | 0.042 | 0.039 | 0.036 | 0.038 | 0.039 | 0.043 | 0.042 |
| (3)低摩擦特性維持性能試験 (30 分後) | 0.048 | 0.046 | 0.047 | 0.046 | 0.045 | 0.057 | 0.058 |

[0097] 表6及び表3～5より、(B)～(D)成分を添加しても、新油状態における摩擦特性はほぼ同等であることがわかる。しかし、潤滑油の一般的酸化劣化促進試験であるISOT後の酸化油(劣化油)を用いた摩擦試験を行なったところ、新油状態に比べて大きく

摩擦係数が増加するのに対し、(B)～(D)成分を添加するとその増加が抑制され、低摩擦特性の維持性能が向上することがわかる。

請求の範囲

- [1] 少なくとも一方がダイヤモンドライクカーボン(DLC)で被覆された、対向して相対的に運動する接触面を備え、該接触面間に、以下の(a)及び(b)条件を満たすDLC接触面を有するシステム用潤滑油を介在させたDLC接触面を有するシステム。
- (a)DLC接触面を有するシステム用潤滑油は、基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)を含み、該基油(X)は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- α -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、該基油(X)は、100℃における動粘度が2〜20 mm²/s、全芳香族含有量が5重量%以下、かつ硫黄含有量が0.005重量%以下である。
- (b)DLC接触面を有するシステム用潤滑油は、硫黄含有量が0.2重量%以下である。
- [2] 前記DLC接触面を有するシステム用潤滑油が、非硫黄系金属系清浄剤(B)、非硫黄系リン化合物(C)及び非硫黄系無灰酸化防止剤(D)の少なくとも1種を含む請求項1記載のシステム。
- [3] 前記DLC接触面を有するシステム用潤滑油が、含酸素有機化合物及び脂肪族アミン類の少なくとも1種からなる摩擦調整剤を含む請求項1記載のシステム。
- [4] 前記接触面が、内燃機関における接触面である請求項1記載のシステム。
- [5] 少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面間に、以下の(a)及び(b)条件を満たすDLC接触面を有するシステム用潤滑油を介在させて潤滑するDLC接触面の潤滑方法。
- (a)DLC接触面を有するシステム用潤滑油は、基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)を含み、該基油(X)は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- α -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、該基油(X)は、100℃における動粘度が2〜20 mm²/s、全芳香族含有量が5重量%以下、かつ硫黄含有量が0.005重量%以下である。
- (b)DLC接触面を有するシステム用潤滑油は、硫黄含有量が0.2重量%以下である。
- [6] 少なくとも一方がDLCで被覆された、対向して相対的に運動する接触面を潤滑する

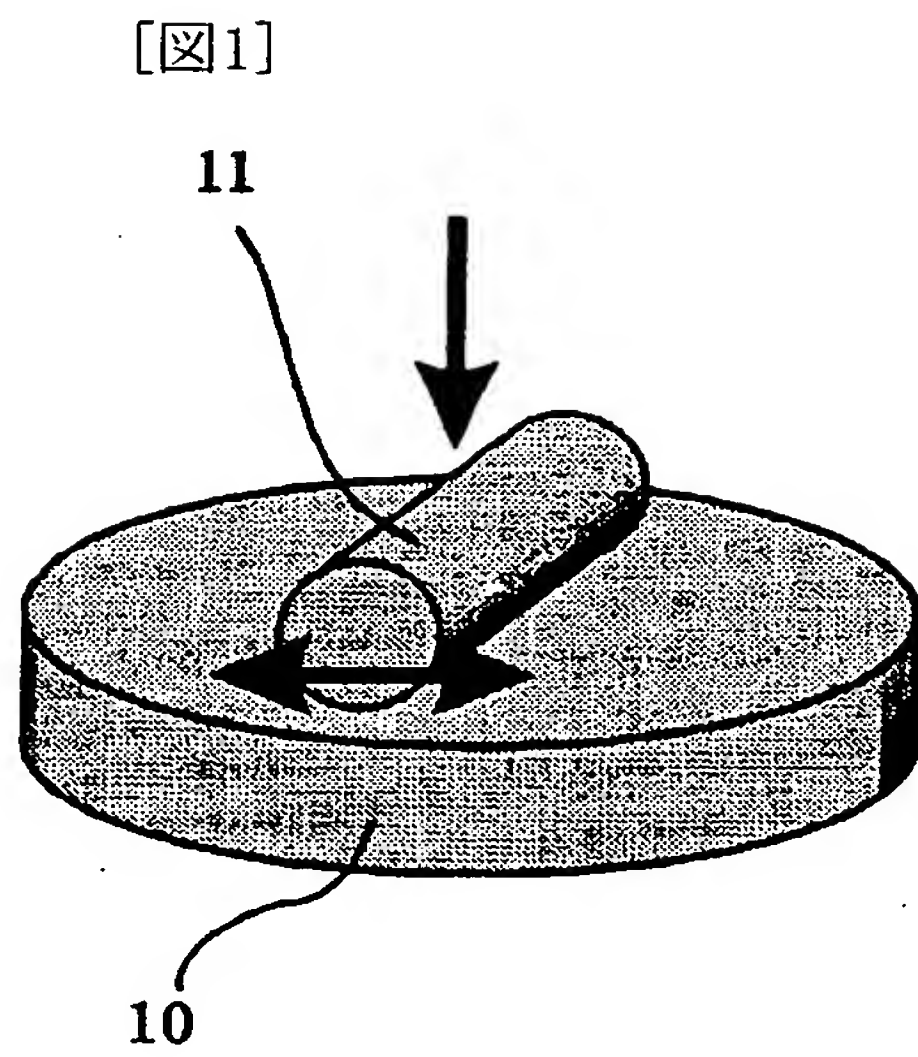
ための潤滑油であって、以下の(a)及び(b)条件を満たすDLC接触面を有するシステム用潤滑油。

(a)DLC接触面を有するシステム用潤滑油は、基油(X)を主成分とする潤滑油基油(A)を含み、該基油(X)は、水素化分解鉱油、ワックス異性化鉱油及びポリ- α -オレフィン系基油の少なくとも1種からなり、該基油(X)は、100°Cにおける動粘度が2〜20 mm²/s、全芳香族含有量が5重量%以下、かつ硫黄含有量が0.005重量%以下である。

(b)DLC接触面を有するシステム用潤滑油は、硫黄含有量が0.2重量%以下である。

- [7] 非硫黄系金属系清浄剤(B)、非硫黄系リン化合物(C)及び非硫黄系無灰酸化防止剤(D)の少なくとも1種を含む請求項6記載の潤滑油。
- [8] 含酸素有機化合物及び脂肪族アミン類の少なくとも1種からなる摩擦調整剤を含む請求項6記載の潤滑油。
- [9] ジチオリン酸亜鉛、硫黄含有金属系清浄剤及びこれらの混合物からなる群より選択される硫黄含有添加剤を含まない請求項6記載の潤滑油。

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M101/02, 107/02, 169/04, F01M11/00, F16H57/04// (C10M169/04, 101:02, 107:02, 129:00, 133:00, 137:00, 159:20), C10N20:02, 30:06, 40:04, 40:25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M101/02, 107/02-107/18, 129/00-129/95, 133/00-133/58, 137/00-137/16, 159/20-159/24, 169/04, C10N20:02, 30:06, 40:04, 40:25-40:28, F01M11/00, F16H57/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2001-192864 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), (Family: none) | 1-9 |
| Y | JP 2001-316686 A (Shojiro MIYAKE et al.), 16 November, 2001 (16.11.01), (Family: none) | 1-9 |
| Y | JP 2000-297373 A (Shojiro MIYAKE et al.), 24 October, 2000 (24.10.00), & DE 10017459 A1 | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 October, 2004 (27.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011377

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2003-505533 A (Infinum International Ltd.), 12 February, 2003 (12.02.03), & EP 1200542 A1 & US 6333298 B1 & WO 01/05917 A1 | 1-9 |
| Y | JP 7-508049 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 07 September, 1995 (07.09.95), & AU 9339769 A & CA 2132523 C & EP 638117 A1 & MX 184064 A & WO 93/21289 A1 | 1-9 |
| Y | JP 5-509125 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 16 December, 1993 (16.12.93), & CA 2086757 C & DE 69116697 T2 & EP 553100 A1 & US 5282990 A & WO 92/02602 A1 | 1-9 |
| P, X | JP 2003-238982 A (Nippon Oil Corp. et al.), 27 August, 2003 (27.08.03), & EP 1338641 A1 & US 2003/0162672 A1 | 1-9 |
| P, X | JP 2004-155891 A (Nippon Oil Corp. et al.), 03 June, 2004 (03.06.04), & EP 1418353 A2 & US 2004/0092405 A1 | 1-9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 101/02, 107/02, 169/04, F01M 11/00, F16H 57/04
 //(C10M 169/04, 101:02, 107:02, 129:00, 133:00, 137:00, 159:20)
 C10N 20:02, 30:06, 40:04, 40:25

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C10M 101/02, 107/02-107/18, 129/00-129/95, 133/00-133/58, 137/00-137/16, 159/20-159/24, 169/04
 C10N 20:02, 30:06, 40:04, 40:25-40:28
 F01M 11/00, F16H 57/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 2001-192864 A (住友電気工業株式会社), 2001.07.17 (ファミリーなし) | 1-9 |
| Y | JP 2001-316686 A (三宅正二郎 外1名), 2001.11.16 (ファミリーなし) | 1-9 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.10.2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P 2000-297373 A (三宅正二郎 外1名), 2000. 10. 24 &DE 10017459 A1 | 1-9 |
| Y | J P 2003-505533 A (インフィニウム インターナショナル リミテッド), 2003. 02. 12 &EP 1200542 A1 &US 6333298 B1 &WO 01/05917 A1 | 1-9 |
| Y | J P 7-508049 A (エクソン ケミカル パテンツ インコーポレイテッド), 1995. 09. 07 &AU 9339769 A &CA 2132523 C &EP 638117 A1 &MX 184064 A &WO 93/21289 A1 | 1-9 |
| Y | J P 5-509125 A (エクソン・ケミカル・パテンツ・インク), 1993. 12. 16 &CA 2086757 C &DE 69116697 T2 &EP 553100 A1 &US 5282990 A &WO 92/02602 A1 | 1-9 |
| P, X | J P 2003-238982 A (新日本石油株式会社 外1名), 2003. 08. 27 &EP 1338641 A1 &US 2003/0162672 A1 | 1-9 |
| P, X | J P 2004-155891 A (新日本石油株式会社 外1名), 2004. 06. 03 &EP 1418353 A2 &US 2004/0092405 A1 | 1-9 |